

RECHERCHES
SUR LA
CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE L'IODE
AVEC LES SELS FERREUX

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Samuel v. ALLMEN

Licencié ès Sciences



PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1932

RECHERCHES
SUR LA
CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE L'IODE
AVEC LES SELS FERREUX

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Samuel v. ALLMEN

Licencié ès Sciences



PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1932

* 27743

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les Professeurs A. Berthoud et H. Rivier, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHÂTEL, juin 1932

Le Doyen :

L.-GUSTAVE DU PASQUIER



Les recherches dont les résultats sont rassemblés dans ce travail ont été entreprises sous la direction de M. le Professeur A. BERTHOUD; elles ont été faites soit à Bâle dans mon laboratoire, soit à l'Université de Neuchâtel (été 1930).

Le texte publié ici est une version abrégée de l'original qui se trouve au secrétariat de l'Université de Neuchâtel.

Je saisis l'occasion qui m'est offerte de remercier très chaleureusement mon cher Maître, M. BERTHOUD, de l'intérêt qu'il a constamment porté à mon travail, — de la grande patience qu'il a eue au cours de ces recherches qui ont duré plusieurs années, — comme aussi de l'aide qu'il m'a donnée tout spécialement pour l'interprétation des résultats obtenus.

Ma reconnaissance aussi à M. le Dr LEEMANN, Directeur de la Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz, qui a facilité mon travail de diverses manières.

Bâle, le 7 juin 1932.

RECHERCHES SUR LA CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE L'IODE AVEC LES SELS FERREUX

I. — INTRODUCTION

La cinétique de la réduction d'un sel ferrique par un iodure, ainsi que l'équilibre auquel cette réaction conduit, ont été l'objet de plusieurs recherches.

SEUBERT et ses élèves ⁽¹⁾ ont fait de nombreuses expériences sur l'action de divers sels ferriques avec l'acide iodhydrique et différents iodures. Ces travaux ne peuvent toutefois être considérés que comme des recherches préliminaires. Les auteurs se sont bornés à déterminer les quantités d'iode libéré après des temps variables et lorsque l'équilibre est atteint. Ils n'ont pas appliqué la loi d'action de masse à l'état d'équilibre et n'ont pas exprimé, par des formules, les variations de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration des réactifs. Ces recherches ont cependant mis en évidence plusieurs faits intéressants et notamment l'action accélératrice des acides, dont KÜSTER ⁽²⁾ a tenté une explication fondée sur la théorie de la dissociation électrolytique et dans laquelle, il fait intervenir aussi l'hydrolyse des sels ferriques.

SCHÜKAREW ⁽³⁾ qui a étudié aussi l'action de sels ferriques avec différents iodures, est arrivé à la conclusion que la vitesse est proportionnelle au carré de la concentration de l'iodure et que l'ordre de la réaction relativement au sel ferrique est égal à l'unité quand on opère avec le chlorure, mais sensiblement plus faible avec le sulfate. SCHÜKAREW a constaté aussi que les ions ferreux ont une action retardatrice, ce qui a été confirmé par SASAKI ⁽⁴⁾. Ce dernier a montré que cette influence se manifeste en l'absence d'iode et, par conséquent, ne peut être attribuée à la simple réaction inverse entre l'iode et le sel ferreux.

Une explication de ces résultats a été proposée par WAGNER ⁽⁵⁾. D'après cet auteur, la première phase, dans la réaction entre l'iodure de potassium et un sel ferrique, est représentée par l'équation :



⁽¹⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.* **5**, 334 et 339 (1893) ; **9** 212 (1895)

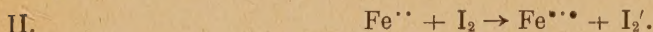
⁽²⁾ *Zeitschr. anorg. Chem.* **11**, 165, (1896).

⁽³⁾ *Zeit. phys. Chem.* **38**, 353 (1901).

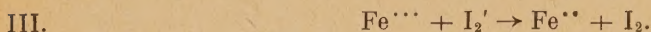
⁽⁴⁾ *Zeit. anorg. Chem.* **137**, 181 et 291 (1924).

⁽⁵⁾ *Zeit. phys. Chem.* **113**, 261 (1924).

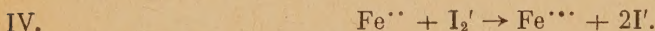
D'autre part, d'après les expériences de BANERJI et DHAR ⁽¹⁾, la vitesse de la réaction entre un sel ferreux et l'iode est proportionnelle à la concentration de chacun de ces deux corps. On peut donc supposer, comme première phase de cette réaction :



L'ion intermédiaire I_2' , engendré dans les deux réactions, réagit ensuite avec les ions Fe^{++} et Fe^{+++} selon les équations :



et



Les ions Fe^{++} ralentissent ainsi la réduction des ions Fe^{+++} et ceux-ci doivent aussi retarder l'oxydation des ions Fe^{++} par l'iode. Il convient de remarquer que l'un de ces phénomènes doit nécessairement avoir l'autre comme corollaire puisque, dans le cas au moins où l'on opère avec les chlorures ferreux ou ferrique, la loi d'action de masse, comme nous le verrons dans la suite, s'applique à l'état d'équilibre qui résulte des deux réactions inverses.

D'après la théorie de WAGNER, la vitesse de l'action d'un sel ferrique sur un iodure serait exprimée par l'égalité :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{+++}]}{dt} = \frac{2k_1[\text{Fe}^{+++}][\text{I}]^2}{1 + \frac{k_4}{k_3} \cdot \frac{[\text{Fe}^{++}]}{[\text{Fe}^{+++}]}} ,$$

dans laquelle k_1, k_3, k_4 , représentent les coefficients de vitesse des réactions I, III, et IV. Si la concentration des ions Fe^{++} est négligeable, cette relation devient :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{+++}]}{dt} = 2k_1[\text{Fe}^{+++}][\text{I}]^2.$$

Quant à la vitesse de la réaction inverse, elle serait donnée par la formule générale :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{++}]}{dt} = \frac{2k_2[\text{Fe}^{++}][\text{I}_2]}{1 + \frac{k_3[\text{Fe}^{+++}]}{k_4[\text{Fe}^{++}]}} ,$$

se réduisant à :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{++}]}{dt} = 2k_2[\text{Fe}^{++}][\text{I}_2],$$

lorsque la concentration des ions Fe^{+++} est suffisamment faible.

⁽¹⁾ *Zeit. anorg. Chem.* **134**, 179 (1924).

Dant un travail très soigneusement exécuté, SASAKI ⁽¹⁾ a repris l'étude de la réaction entre le chlorure ferrique et l'iodure de potassium. Ces recherches l'ont conduit aux conclusions suivantes.

La vitesse de la réaction croît sensiblement avec la concentration des ions H^+ , tant que celle-ci est faible. Dès qu'elle est suffisante pour supprimer pratiquement l'hydrolyse ($ClH \frac{n}{30}$ pour solution $Cl_3Fe \frac{m}{30}$), la vitesse de la réaction ne varie plus avec l'acidité. La réaction est alors de premier ordre relativement au sel ferrique. Quand, au contraire, la concentration des ions H^+ est faible, l'ordre relativement au sel ferrique est supérieur à l'unité et d'autant plus élevé que la concentration de ce sel est plus faible.

Ces faits doivent être attribués à l'hydrolyse du chlorure ferrique qui est d'autant plus forte que ce sel se trouve en solution plus diluée.

Enfin, d'après les mesures de SASAKI, l'ordre de la réaction relativement à l'iodure de potassium n'est pas égal à deux, comme l'a trouvé SCHÜKAREW; il est variable avec les conditions expérimentales et ordinairement compris entre 1 et 2, mais peut, dans certaines conditions, dépasser ce dernier chiffre.

SASAKI est parvenu à rendre compte de manière très satisfaisante de ces résultats en admettant que la simple rencontre d'un ion Fe^{+++} avec un ion I' , ne suffit pas pour qu'ils réagissent entre eux, mais que leur union préalable est nécessaire. Les solutions étudiées contiennent des molécules et des ions très variés (FeI^{++} , FeI_2^+ , FeI_3 , $FeClI^+$, $FeCl_2I$, FeI_2Cl), renfermant un, deux ou trois atomes d'iode. Selon SASAKI, c'est seulement dans la décomposition de ces ions que le fer trivalent passe à l'état bivalent et les molécules ou les ions les plus actifs sont ceux qui contiennent le plus grand nombre d'atomes d'iode. La réaction doit être ainsi une résultante de plusieurs réactions simultanées, toutes de premier ordre relativement au sel ferrique, mais dont l'ordre par rapport aux ions I' , est égal à un, à deux, ou à trois. En l'absence des ions Fe^{++} , la vitesse serait donc exprimée par la relation :

$$(1) \quad -\frac{d[Fe^{+++}]}{dt} = (k_1[I'] + k_2[I']^2 + k_3[I']^3)[Fe^{+++}].$$

BRÖNSTEDT et PEDERSEN ⁽²⁾ ont étudié l'équilibre qui s'établit dans les solutions d'iodure de potassium et de chlorure ferrique. Ces solutions étaient additionnées d'acide chlorhydrique (conc. 0,1 *n*) pour éviter l'hydrolyse des sels de fer et de chlorure de sodium (conc. 1,65 *n*), pour que la concentration des ions Cl' reste pratiquement la même dans toutes les expériences. Les auteurs ont constaté que, dans ces conditions, la relation :

$$\frac{[Fe^{++}][I_2]^{\frac{1}{2}}}{[Fe^{+++}][I']} = K,$$

⁽¹⁾ *loc. cit.*

⁽²⁾ *Zeit. phys. Chem.* **103**, 307, (1923).

est satisfaite quand l'équilibre est atteint, comme on doit s'y attendre d'après la loi d'action de masse. Dans cette formule, comme dans celles qui suivent, $[I_2]$ représente la concentration de l'iode qui se trouve à l'état de molécules I_2 et non la concentration totale de l'iode titrable.

On peut remarquer que cette relation, combinée avec celles de SCHÜKAREW et de SASAKI ⁽¹⁾, laisse prévoir pour la vitesse de la réaction entre un sel ferreux et l'iode, en l'absence de sel ferrique, la formule suivante :

$$(2) \quad -\frac{d[Fe^{++}]}{dt} = k \frac{k_1[I] + k_2[I]^2 + k_3[I]^3}{[I]^2} \cdot [Fe^{++}][I_2].$$

En fait, la cinétique de cette réaction n'a été jusqu'ici que très peu étudiée. Sur cette question nous n'avons guère à signaler qu'une étude très sommaire de BANERJI et DHAR ⁽¹⁾ qui ont mesuré la vitesse de l'oxydation du sulfate ferreux en solution additionnée d'acide sulfurique. Comme nous l'avons déjà signalé, d'après ces mesures, cette vitesse est proportionnelle à la concentration de l'iode et à celle du sulfate ferreux, comme la relation précédente le fait prévoir. Les résultats de BANERJI et DHAR n'en sont pas moins inattendus, car ces auteurs ont trouvé que la formule des réactions monomoléculaires est applicable dans des séries de mesures dans lesquelles la plus grande partie de l'iode initial disparaissait. On s'attendrait à ce que, dans ces conditions, la réaction inverse intervienne et complique le phénomène en ralentissant la disparition de l'iode. Les auteurs n'ont d'ailleurs indiqué ni la concentration de l'iodure, ni celle de l'acide sulfurique dans les solutions étudiées.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre de manière plus complète l'étude de cette réaction.

⁽¹⁾ *loc. cit.*

II — PARTIE EXPÉRIMENTALE

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE ET ESSAIS PRÉLIMINAIRES

La réversibilité de la réaction entre l'iode et un sel ferreux entraîne certaines difficultés dans l'étude de sa cinétique. Pour éviter ces difficultés, ainsi que celles qui pourraient résulter de l'influence retardatrice d'un sel ferrique, dont il a été question plus haut, nos expériences ont été effectuées, pour la plupart, avec des solutions additionnées de fluorure de potassium qui forme, avec les ions ferriques, le sel complexe FeF_6K_3 . Ces ions sont ainsi éliminés à mesure qu'ils se forment et ne peuvent donc réagir avec les ions I^+ . Nous avons constaté qu'effectivement, dans ces conditions, la réaction entre l'iode et un sel ferreux est complète.

Comme sel ferreux, nous avons employé le sulfate. Pour empêcher son hydrolyse, les solutions étaient additionnées d'acide sulfurique.

Les solutions étudiées étaient obtenues en mélangeant, en proportions convenables et avec addition éventuelle d'eau, des solutions de concentrations connues de fluorure, d'iode et d'iodure, d'acide sulfurique et de sulfate ferreux.

Dans un grand thermostat dont la température n'a jamais varié de plus de $0,1^\circ$ dans le cours d'une réaction, on plaçait les flacons contenant les solutions mères et on attendait que l'équilibre thermique soit atteint pour prélever le volume nécessaire de chaque solution et former le mélange. De ce mélange, on prélevait 10 cm^3 à intervalles de temps convenables, pour titrer l'iode par une solution de thiosulfate $0,01\text{ N}$. Des essais préliminaires ont montré que si la solution est contenue dans un flacon de verre nu, la réaction se ralentit très rapidement et n'est pas complète. Si l'expérience dure suffisamment longtemps, soit vingt-quatre heures au moins, la concentration de l'iode, après avoir diminué, croît de nouveau et finit par dépasser la valeur initiale, ce qui ne peut être dû qu'à une oxydation de l'acide iodhydrique par l'oxygène de l'air.

Il n'est pas douteux que ces phénomènes soient en rapport avec l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre ; mais nos expériences ne nous permettent pas d'en analyser les causes. Notons seulement que du fluosilicate de sodium ajouté à la solution est sans influence sur l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'air. Quelle que soit la cause de ces anomalies, elles disparaissent et la réaction devient complète quand elle s'effectue dans un récipient en celluloïde ou dans un flacon dont la surface interne est protégée par une pellicule de paraffine ou d'un mélange de paraffine et de stéarine. Dans tous ces cas, la marche de la réaction est la même. Toutes nos mesures ont été faites avec des flacons paraffinés entourés d'une enveloppe de plomb pour éviter l'action de la lumière.

* * *

Au début de notre travail, nous nous sommes heurté à une difficulté qui nous a longtemps arrêté. Des résultats concordants étaient obtenus quand on effectuait simultanément deux séries de mesures dans les mêmes conditions, mais si l'expérience était répétée quelques jours plus tard, en partant des mêmes solutions mères, on n'obtenait plus les mêmes résultats ; la réaction était moins rapide. Ces faits indiquaient que l'une au moins des solutions mères subit une altération lente. Différents essais ont montré que c'est le vieillissement de la solution mère de sulfate ferreux additionnée d'acide sulfurique qui a pour conséquence le ralentissement de la réaction.

Dans le tableau 1, nous donnons quelques-uns de nos résultats relatifs à ce phénomène inattendu. Le coefficient k a été calculé par la formule des réactions monomoléculaires.

TABLEAU 1

 $\text{SO}_4\text{Fe } 0,1 \text{ } m$ $\text{I}_2 0,01 \text{ } n$ $\text{IK } 0,1 \text{ } n$ $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } n$

a)			FK 0,21 n Température 28°		
Solution fraîche de $\text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2$			Même solution vieille de 14 jours		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
0	8,94	125	0	11,33	87
9	6,90	119	10	9,27	85
19	5,24	116	20	7,63	82
31	3,80		32	6,09	

b)								
$\text{SO}_4\text{Fe } 0,1 \text{ } m$			$\text{I}_2 0,01 \text{ } n$ $\text{IK } 0,1 \text{ } n$			$\text{SO}_4\text{H}_2 3,2 \text{ } n$ $\text{FK } 0,4 \text{ } n$		
Solution fraîche de $\text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2$			Même solution après 17 jours dans un flacon non rempli et mal fermé			Même solution après 17 jours dans un flacon bien rempli et bien fermé		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
0	9,73	15	0	9,86	6,7	0	10,24	12
18	9,14	13,3	18	9,53	6,2	18	9,74	10,8
53	8,21		79	8,78		58	8,32	

TABLEAU 1 (suite)

 SO_4Fe 0,1 *m* I_2 0,01 *n* IK 0,1 *n* SO_4H_2 1,028 *n* Temp. 30°

c)								
FK 0,48 <i>n</i>								
Solution fraîche de $\text{SO}_4\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2$			Même solution après 25 jours dans un flacon mal fermé			Même solution après 25 jours dans un flacon bien rempli et bien fermé		
0	9,75	84,5	0	10,42	82,7	0	10,52	87,5
23	6,23		24	6,60		23	6,60	
d)								
FK 0,4 <i>n</i>								
0	10,26	82,2	0	10,62	46,8	0	10,71	53
24	6,50		24	8,20		41	6,50	

Les solutions contenant le fluorure 0,48 *n*. ont été préparées avec de l'eau préalablement bouillie (tableau 1c).

On voit dans ces tableaux que, si la solution de sulfate ferreux est conservée dans un flacon mal fermé et incomplètement rempli, elle donne une constante de vitesse notablement plus faible que la solution fraîche. Cependant cette différence n'a pas été constatée dans la série de mesures consignée dans le tableau 1c, faites avec des solutions préparées avec de l'eau fraîchement bouillie.

Les essais effectués avec une solution conservée à l'abri de l'air, dans un flacon bien rempli et soigneusement fermé, n'ont pas donné des résultats concordants. Dans deux séries de mesures (tableaux 1a et 1d), un effet du vieillissement a été observé, plus faible que pour les solutions conservées à l'air, mais pourtant très net. Dans deux autres cas et notamment avec la solution préparée avec de l'eau bouillie, (tableau 1c), le vieillissement est resté sans effet.

La première idée qui vient à l'esprit est que l'altération des solutions de sulfate ferreux résulte d'une oxydation par l'oxygène de l'air et c'est précisément en vue de contrôler cette hypothèse que des essais ont été faits avec des solutions conservées à l'abri de l'air. Or, comme nous venons de le voir, ces essais indiquent que, même dans ces conditions, une altération lente de la solution de sulfate de fer peut se manifester. D'autre part, des titrages par le permanganate, ont montré que, même pour les solutions conservées au contact de l'air, la diminution de la concentration du sel ferreux est beaucoup trop faible pour expliquer le ralentissement de la réaction. Dans aucun cas, cette diminution n'a dépassé, après un mois, le vingtième de la concentration totale. Enfin, nous nous sommes assuré que l'addition, à une solution de sulfate ferreux, d'une quantité de sulfate ferrique même supérieure à celle qui s'est formée dans une solution vieillie au contact de l'air ne produit qu'un ralentissement relativement faible de la réac-

tion. C'est ainsi, par exemple, que l'introduction dans la solution qui a fourni les résultats consignés dans le tableau 1*d*, d'une quantité d'alun ferrique correspondant à une concentration 0,005*m*, a fait décroître la constante *k* de 86 environ à 81. Dans une autre expérience où les concentrations des autres réactifs étaient à peu près les mêmes, l'alun ferrique à la concentration 0,01 *m*, a fait descendre cette constante de 84 à 75. Ces variations, quoique très appréciables, sont bien inférieures à celles qui ont été souvent observées dans le vieillissement des solutions de sulfate ferreux. Elles sont d'ailleurs aisément explicables. Elles doivent être attribuées essentiellement au fait que les ions ferriques s'unissent aux ions F' qui ont, sur la réaction, une influence accélératrice, comme nous le verrons dans la suite.

Il n'est également guère possible que l'altération des solutions de sulfate ferreux soit attribuable à une hydrolyse à évolution lente, comme celle qui a été observée dans les solutions de chlorure ferrique. ⁽¹⁾ Il est, en effet, fort invraisemblable que dans des solutions aussi fortement acides que celles que nous avons utilisées, l'hydrolyse puisse jouer un rôle quelconque.

De nouvelles recherches seraient donc nécessaires pour déterminer la nature de l'altération que les solutions de sulfate ferreux subissent en vieillissant. Quoiqu'il en soit à ce sujet, pour éliminer cette cause d'irrégularité, nous avons toujours, dans nos mesures, préparé les solutions de sulfate de fer immédiatement avant de les utiliser. De cette manière, on obtient des résultats concordants quand on opère dans les mêmes conditions.

(¹) Gmelins Handbuch, n° 59, Eisen, p. 273.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

RECHERCHES EFFECTUÉES EN PRÉSENCE DE FLUORURE DE POTASSIUM

Influence de l'iodure de potassium et de l'iode. — Dans le tableau 2, nous donnons quelques séries de mesures relatives à l'influence des concentrations de l'iode et de l'iodure de potassium sur la vitesse de la réaction.

TABLEAU 2

$\text{SO}_4\text{Fe } 0,1m$ $\text{I}_2 0,01n$ SO_4H_2n $\text{FK } 0,4n$

a) IK 0,0125n				b) IK 0,025n				c) IK 0,1n			
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$		Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$		Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	
0	8,39	58,7 (58,8)		0	9,18	51,0 (50,8)		0	9,05	82,1 (83,3)	
10	7,33			12	7,97			10	7,49		
25	5,90	62,8		28	6,66	48,7		23	5,87	81,4	
45	4,56	56,0		55	4,97	47,1		40	4,32	78,3	
83	2,92	51,0		115	2,46	50,9		62	2,92	77,3	

d) IK 0,15 n				e) IK 0,3 n				f) IK 0,5 n			
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$		Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$		Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	
0	9,36	46,5 (46,0)		0	9,35	30,3 (30,7)		0	9,48	26,7 (27,0)	
10	8,41			20	8,13	29,3		20	8,38	26,6	
25	7,17	46,2		50	6,64	28,2		61	6,54	24,6	
54	5,40	42,4		90	5,12			111	4,93		
107	3,24	41,9									

g) IK 0,05n				h) IK 0,075n			
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$
0	9,08	61,0 (61,3)	40,8 (41,2)	0	8,85	96,3 (96,8)	62,4 (62,6)
10	7,89	68,4	41,7	10	7,09	101,8	58,3
25	6,23	80,0	42,7	22	5,35	107,0	51,4
41	4,64	100,5	44,5	39	3,52	112,0	41,1
61	2,92	129,3	44,0	65	1,80		
81	1,61						

Toutes nos expériences, à moins d'indications contraires, ont été effectuées à 30°; toutes ont été répétées au moins deux fois. Nous nous contentons de donner les résultats obtenus dans l'une des deux séries de mesures, en ajoutant, entre parenthèses, la valeur initiale de la constante k obtenue dans l'autre série. Les temps sont exprimés en minutes, les volumes de la solution de thiosulfate, en centimètres cubes.

On voit que lorsque la concentration de l'iodure de potassium est égale ou supérieure à 0,1 n , le coefficient k des réactions monomoléculaires est à peu près constant pendant tout le cours de la réaction. La faible décroissance qu'il subit, à mesure que la réaction progresse, est aisément explicable: elle doit être attribuée à la diminution de la concentration des ions Fe^{++} et du fluorure de potassium qui accélèrent tous deux la réaction, ainsi qu'à la formation d'ions I' qui ont une action retardatrice.

Quand la concentration de l'iodure décroît et devient égale à 0,075 ou 0,05 n , (tableau 2g et 2h), la réaction cesse d'être monomoléculaire. Le coefficient k croît de manière très marquée pendant le cours de la réaction. Pour une concentration d'iodure égale à 0,05 n , le coefficient $k_{\frac{1}{2}}$, calculé par la formule des réactions semimoléculaires, reste à peu près constant, mais il décroît quand cette concentration est 0,075 n .

Nous nous sommes demandé si l'accroissement du coefficient k pendant la réaction n'est pas dû à la formation d'un catalyseur. Cette hypothèse est peu vraisemblable *a priori*, car il serait surprenant qu'une action catalytique se manifeste seulement quand la concentration de l'iode est faible. Pour trancher la question, nous avons cependant répété la série de mesures dans laquelle la concentration initiale d'iodure est égale à 0,05 n (tableau 2g), mais en partant d'une concentration d'iode égale à 0,005 n au lieu de 0,01 n .

TABLEAU 3

$\text{SO}_4\text{Fe } 0,1 \text{ } n$	$\text{I}_2 \text{ } 0,005 \text{ } n$	$\text{IK } 0,05 \text{ } n$	$\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } n$	$\text{FK } 0,4 \text{ } n$
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	$k_{\frac{1}{2}} \cdot 10^4$	
0	4,52			
19	3,09	86,9		38,7
42	1,66	117,3		40,9
64	0,71	166,3		40,2

En comparant les résultats ainsi obtenus (tableau 3), avec ceux du tableau 2g, on voit que l'hypothèse envisagée plus haut doit être rejetée. En effet, les valeurs que prend k pour les mêmes concentrations d'iode, ne sont pas plus faibles dans cette nouvelle série de mesures que dans la première. Elles sont même sensiblement plus élevées contrairement à ce qu'on pourrait attendre d'après ce qui a été dit à propos de la faible décroissance de k , pour les solutions contenant beaucoup d'iodure. Il n'y a cependant pas là de contradiction, car,

ainsi que nous allons le voir, un accroissement de la concentration de l'iodure, quand elle est voisine de $0,05\ n$, ne retarde plus la réaction, mais l'accélère au contraire.

Enfin, comme le montrent les tableaux 2a, 2b et 4, lorsque la concentration de l'iodure diminue encore, la réaction tend à redevenir monomoléculaire. Quand cette concentration est égale à $0,0125\ n$, le coefficient k va même en décroissant pendant la réaction. Cela ne signifie pas cependant que l'ordre de la réaction est devenu supérieur à l'unité. La décroissance de k doit être sans doute attribuée à la formation des ions I' qui, ici de nouveau, ralentit la réaction.

TABLEAU 4

$SO_4Fe\ 0,4m$ $IK\ 0,025n$ $SO_4H_2\ n$ $FK\ 0,4n$

a) $I_2\ 0,005n$			b) $I_2\ 0,0025n$		
Temps	$S_2O\ Na_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$S_2O_2Na_2$	$k \cdot 10^4$
0	4,64	57,0	0	2,29	
30	3,13	57,2	15	1,86	60
64	2,00	71,0	45	1,16	68
116	0,85				

* * *

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration de l'iodure sur la vitesse de la réaction, nous avons groupé dans le tableau 5 les valeurs initiales (moyennes des premières valeurs obtenues dans les deux séries parallèles), du coefficient k pour les différentes concentrations d'iodure avec lesquelles nous avons opéré. Nous indiquerons plus loin comment ont été obtenues les valeurs de k_{calc} qui figurent aussi dans le tableau 5. Les variations de ce coefficient sont représentées dans la figure 1 où les concentrations de l'iodure ont été portées en abscisses et les valeurs de k en ordonnées.

TABLEAU 5

[IK]	0,0125	0,025	0,05	0,075	0,1	0,15	0,3	0,5
Valeur initiale de $k \cdot 10^4$	58,8	50,9	61,1	96,5	82,7	46,3	30,5	26,8
$k \cdot 10^4\ calc.$	57	45	64	96	82	46,5	28	25

On voit que si on fait croître la concentration de l'iodure, la vitesse de la réaction diminue tout d'abord jusqu'à un minimum ; elle augmente ensuite rapidement jusqu'à un maximum à partir duquel elle décroît de nouveau, d'abord

rapidement, puis de plus en plus lentement, pour tendre finalement vers une limite.

L'allure très inattendue de ces variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iodure semble en rapport avec les changements de l'ordre de la réaction relativement à l'iode, dont il vient d'être question. Pour les très faibles concentrations de l'iodure, correspondant à la première partie descendante de la courbe, l'ordre de la réaction est voisin de l'unité ; il est notablement plus faible et se rapproche de 0,5 pour les concentrations d'iodure correspondant à la partie ascendante de la courbe, comprise entre le minimum et le maximum, et, enfin, il redevient égal à l'unité dès que le maximum est dépassé et que la courbe commence à redescendre.

Influence du fluorure de potassium. — Dans les mesures dont il vient d'être question, la concentration du fluorure de potassium était égale à 0,4 *n*. Pour déterminer l'influence de ce sel, deux nouvelles séries d'expériences ont été faites avec des concentrations de fluorure égales à 0,2 et 0,9 *n* et différentes concentrations d'iodure de potassium.

Comme nous le verrons plus loin, les ions H' exercent sur la réaction, une influence retardatrice. Or, quand on ajoute du fluorure de potassium à une solution d'acide sulfurique, il y a formation d'acide fluorhydrique et, par conséquent, remplacement d'un acide fort par un acide relativement faible. Ainsi donc, pour que la concentration des ions H' reste à peu près la même quand on fait croître la concentration du fluorure, il faut, en même temps, augmenter celle de l'acide sulfurique d'une grandeur équivalente. Dans toutes les expériences dont il s'agit ici, de même que dans les précédentes, la concentration de l'acide sulfurique libre (différence entre les concentrations de l'acide et du fluorure), était égale à 0,6 *n*.

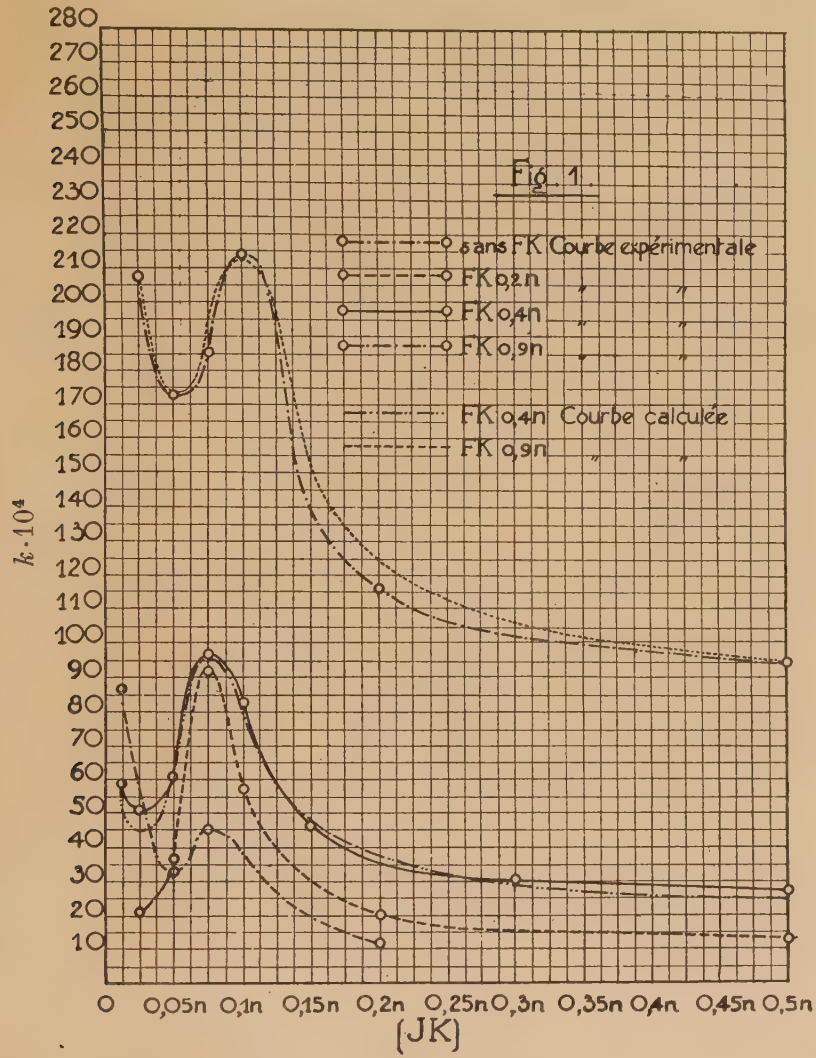
TABLEAU 6

SO₄Fe 0,1 *m* I₂ 0,01 *n* SO₄H₂ 0,8 *n* FK 0,2 *n*

a) IK 0,025 <i>n</i>			b) IK 0,05 <i>n</i>			c) IK 0,075 <i>n</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> · 10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> · 10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> · 10 ⁴
0	9,53	21,0 (21,0)	0	9,49	36,8 (36,3)	0	8,82	91,2 (92,6)
28	8,31		10	8,72		10	7,15	88,8
42	7,75	21,6				24	5,37	82,0
						41	3,89	

d) IK 0,1 <i>n</i>			e) IK 0,2 <i>n</i>			f) IK 0,5 <i>n</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> · 10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> · 10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> · 10 ⁴
0	9,20	58,0 (56,4)	0	9,51	20,1 (20,0)	0	9,69	13,1 (13,1)
10	8,05		26	8,43		20	9,12	12,3
28	6,44	53,8				52	8,33	

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 6 et 7. Dans le tableau 8 se trouvent réunies les valeurs que prend le coefficient k au début de la



réaction, ainsi que les valeurs calculées dont il sera question dans la suite. Les variations de ce coefficient en fonction de la concentration de l'iodure et pour les différentes concentrations de fluorure, sont représentées dans la figure 1.

TABLEAU 7

 $\text{SO}_4\text{Fe } 0,1m$ $\text{I}_2 0,01n$ $\text{SO}_4\text{H}_2 1,5n$ $\text{FK } 0,9n$

a) IK 0,025n			b) IK 0,075n			c) IK 0,1n		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
0	7,73	208 (207)	0	8,79	184 (187)	0	8,55	215 (213)
5	6,08	198	3	7,74	189	3	7,37	214
10	4,84	186	8	6,22	187	8	5,76	209
34	1,73		17	4,22	190	15	4,11	204
			36	1,83		25	2,57	

d) IK 0,2n			e) IK 0,5n		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
0	8,74	114,6 (117)	0	8,77	94,8 (95,3)
6	7,46	113	10	7,05	91,4
16	5,75	108	25	5,14	83,3
31	3,96	105	47	3,37	83,6
63	1,83		79	1,82	

TABLEAU 8

FK	$k \cdot 10^4$	IK								
		0,0125	0,025	0,05	0,075	0,1	0,15	0,2	0,3	0,5
0,2 n	obs.	—	21,0	36,6	91,9	57,2	—	20,1	—	13,1
0,4 n	obs.	58,8	50,9	61,1	96,5	82,7	46,3	—	30,5	26,8
	calc.	57	45	64	96	82	46,5	—	28	25
0,9 n	obs.	—	207,5	—	185,5	214	—	115,8	—	95,1
	calc.	—	211	—	195	213	—	125	—	95

On voit que le fluorure de potassium accroit la vitesse de la réaction. Cette influence est complexe. Quand on fait varier la concentration du fluorure, la courbe des variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iodure conserve la même allure, mais est cependant un peu déformée. Quand, par exemple, cette concentration passe de 0,4 à 0,9 n, le minimum et le maximum sont déplacés vers la droite.

Remarquons encore que l'accroissement du coefficient k pendant le cours de la réaction, observé dans nos précédentes séries de mesures (avec FK 0,4 n) pour les concentrations d'iodure correspondant à l'intervalle compris entre le minimum et le maximum de la vitesse, se produit aussi, mais cependant de manière moins marquée, quand la concentration du fluorure est 0,9 n.

Influence du sulfate ferreux. — Pour déterminer cette influence, nous avons effectué tout d'abord une série de mesures en faisant varier seulement la concentration du sulfate ferreux. Les résultats consignés dans les tableaux 2c et 9 et résumés dans le tableau 10 montrent que, dans les conditions où ces mesures ont été faites, la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du sulfate ferreux.

TABLEAU 9

I₂ 0,01*n* IK 0,1*n* SO₄H₂ *n* FK 0,4*n*

a) SO ₄ Fe 0,05 <i>m</i>			b) SO ₄ Fe 0,2 <i>m</i>			c) SO ₄ Fe 0,225 <i>m</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴
5	9,54		5	8,43		2	9,43	
20	8,33	39,3 (39,2)	11	6,72	164 (162)	7	7,43	179,0 (178,8)
45	6,69	38,0	21	4,67	158	15	5,88	175,0
85	4,81	35,8	24	2,95	153	30	3,08	166,0
			39	1,75	151	50	1,50	152,5

TABLEAU 10

SO ₄ Fe	<i>k</i> ·10 ⁴	Rapports des coefficients
0,05 <i>m</i>	39,3	
0,1 <i>m</i>	82,7	2,10
0,2 <i>m</i>	163,0	1,98
0,225 <i>m</i>	178,9	1,10

D'autre part, afin de chercher si l'influence de la concentration de l'iodure dépend de celle du sulfate ferreux, une série d'expériences a été faite avec une solution de sulfate 0,2 *m*, en présence de quantités variables d'iodure. Les résultats sont donnés dans le tableau 11.

TABLEAU 11

SO₄Fe 0,2*m* I₂ 0,01*n* SO₄H₂ *n* FK 0,4*n*

a) IK 0,025 <i>n</i>			b) IK 0,05 <i>n</i>			c) IK 0,075 <i>n</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴
3	8,93		2	9,07		2	8,76	
8	7,84	113 (111)	7	7,61	152 (158)	6	7,14	222 (222)
16	6,34	115	16	5,13	189	12	5,18	232
28	4,62	115	27	2,64	262	18	3,69	245
			35	1,84	368	26	2,34	247

TABLEAU 11 (suite)

d) IK 0,2n			e) IK 0,5n		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	k · 10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	k · 10 ⁴
4	9,12	78 (77)	5	9,13	60 [°] (60,1)
12	7,90	73,9	18	7,63	57,1
24	6,44	71	45	5,35	55,4
43	4,72		85	3,21	

Les valeurs initiales des coefficients k obtenues dans ces mesures sont réunies dans le tableau 12 avec celles qui ont été trouvées pour les solutions de sulfate de fer 0,1 m (tableau 2). On voit immédiatement que, sauf dans le cas où la concentration de l'iodure est égale à 0,1 n , la vitesse de la réaction n'est pas exactement proportionnelle à la concentration du sulfate ferreux, mais croît un peu plus rapidement que cette concentration. Cependant, la courbe des variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iodure conserve tout à fait les mêmes caractères quand la concentration du sulfate de fer passe de 0,1 m à 0,2 m , et le maximum n'est pas déplacé.

TABLEAU 12

SO ₄ Fe	IK				
	0,5 n	0,1 n	0,075 n	0,05 n	0,025 n
0,2 m	60	163	222	155	112
0,1 m	26,8	82,7	96,5	61,1	50,9
Rapports des coefficients...	2,2	1,98	2,3	2,5	2,2

Influence des ions H⁺. — Pour déterminer l'influence de la concentration des ions H⁺, nous avons fait tout d'abord deux séries d'expériences avec des solutions de sulfate ferreux de concentration 0,1 et 0,05 m , contenant des quantités variables d'acide sulfurique. Les résultats consignés dans les tableaux 13 et 14 nous montrent que la vitesse de la réaction croît quand la concentration de l'acide diminue.

Au premier abord, la relation entre ces deux grandeurs ne paraît pas simple. Toutefois, comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'acide sulfurique donne avec le fluorure de potassium de l'acide fluorhydrique relativement faible et, par conséquent, la vitesse de la réaction ne doit pas être mise en rapport avec la quantité totale de l'acide sulfurique contenue dans la solution, mais avec la

concentration de cet acide à l'état libre, égale à la concentration totale de l'acide diminuée de celle du fluorure $0,4n$.

TABLEAU 13

SO_4Fe $0,1m$ I_2 $0,01n$ IK $0,1n$ FK $0,4n$

a) SO_4H_2 $1,75n$			b) SO_4H_2 $1,3n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
5	9,52	42,4 (42,2)	5	9,39	57,2 (57,3)
25	7,83		23	7,41	
55	6,09		47	5,52	
95	4,52		77	3,89	

c) SO_4H_2 $0,8n$			d) SO_4H_2 $0,666n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
4	9,20	109,6 (109,4)	2	9,23	159,2 (159,8)
11	7,71		6	7,97	
21	6,10		12	6,39	
36	4,22		23	4,36	
56	2,67	99,4	43	2,24	144,6

TABLEAU 14

SO_4Fe $0,05m$ I_2 $0,01n$ IK $0,1n$ FK $0,4n$

a) SO_4H_2 $1,75n$			b) SO_4H_2 $0,666n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
8	9,58	23,4 (23,0)	5	9,15	77,2 (76,6)
38	8,15		15	7,66	
78	6,76		26	6,31	
126	5,57		41	4,93	
186	4,50	15,4	61	3,53	72,5

Dans le tableau 15 où sont réunies les valeurs du coefficient k au début de la réaction, on voit que la vitesse décroît régulièrement à mesure que la concentration de l'acide augmente, mais qu'entre ces grandeurs il n'y a pas exactement proportionnalité inverse. Il était à présumer que cela tient à ce que les ions H^+ représentent l'agent actif et que leur concentration n'est pas tout à fait proportionnelle à celle de l'acide sulfurique libre. Pour réaliser plus exactement cette proportionnalité, nous avons, dans une nouvelle série de mesures, opéré avec des solutions additionnées de quantités de sulfate de potassium telles que la

concentration totale des ions SO_4^{--} , libres ou combinés, restait constante et égale à 1,35 n . Les résultats de ces mesures, consignés dans le tableau 16 et résumés dans le tableau 17, montrent que, dans la limite des erreurs expérimentales, la vitesse de la réaction varie en raison inverse de la concentration des ions H^+ , quand la concentration de l'iode est égale à 0,1 n .

TABLEAU 15

$\text{SO}_4\text{Fe } 0,1 m$					
Acidité totale	1,75 n	1,3 n	1,0 n	0,8 n	0,666 n
SO_4H_2 libre	1,35 n	0,9 n	0,6 n	0,4 n	0,266 n
Rapports	1,5	1,5	1,5	1,5	
$k \cdot 10^4$	42,3	57,2	82,7	109,5	159,5
Rapports	1,35	1,44	1,32	1,46	

$\text{SO}_4\text{Fe } 0,05 m$					
Acidité totale	1,75 n		1,0 n		0,666 n
SO_4H_2 libre	1,35 n		0,6 n		0,266 n
Rapports		2,25		2,25	
$k \cdot 10^4$	23,2		39,3		76,9
Rapports		1,7		1,95	

TABLEAU 16

$\text{SO}_4\text{Fe } 0,1 m$ $\text{I}_2 0,01 n$ $\text{IK } 0,1 n$ $\text{FK } 0,4 n$

a) $\text{SO}_4\text{H}_2 n$ $\text{SO}_4\text{K}_2 0,15 n$			b) $\text{SO}_4\text{H}_2 0,9 n$ $\text{SO}_4\text{K}_2 0,25 n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
6	8,98	82,3 (81,6)	5	8,91	99,0 (99,0)
16	7,43	78,1	14	7,26	97,8
39	5,88	74,5	26	5,54	98,6
66	3,70	72,0	41	3,94	93,6
88	2,57		61	2,56	

c) $\text{SO}_4\text{H}_2 0,65 n$ $\text{SO}_4\text{K}_2 0,5 n$			d) $\text{SO}_4\text{H}_2 0,5 n$ $\text{SO}_4\text{K}_2 0,65 n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
3	8,48	219 (219)	2	7,36	525
7	6,93	212	4	5,78	519
12	5,43	214	6	4,55	469
18	4,04	203	9	3,29	492
26	2,78		13	2,09	

TABLEAU 17

Acidité totale	1,0 n	0,9 n	0,65 n	0,5 n
SO ₄ H ₂ libre	0,6 n	0,5 n	0,25 n	0,1 n
Rapports	1,2	2	2,5	
$k \cdot 10^4$	81,9	99	219	525
Rapports	1,2	2,2	2,4	

Influence du chlorure et du bromure de potassium. — Il était intéressant de chercher si les chlorures ou les bromures accélèrent la réaction comme les fluorures. Pour ce but, des mesures ont été faites avec des solutions contenant du chlorure ou du bromure de potassium (0,2 et 0,5 n) et des quantités variables d'iodure. Les résultats sont donnés dans les tableaux 18 à 21.

TABLEAU 18

CIK 0,2n
 SO₄Fe 0,1m I₂ 0,01n SO₄H₂ n FK 0,4n

a) IK 0,0125n				b) IK 0,025n				c) IK 0,05n			
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$ x	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$ x	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	$k_1 \cdot 10^4$ x
2	9,08	133,5 (132,8)	90 (90)	2	9,13	150 (145)	101 (97)	3	8,30	161,8	99 (98)
5	8,28	136,2	88	6	7,95	166	101	11	6,16	193,0	97
11	6,86	158,3	84	13	6,08	226	107	23	3,61	199,6	78
24	4,27	286,6	94	27	2,93	370	104	33	2,28	203,3	62
49	0,82			44	0,68			45	1,30		

d) IK 0,075n			e) IK 0,1n			f) IK 0,2n			g) IK 0,5n		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$
2	9,17	134 (133,6)	5	8,83	76,7 (77,9)	5	9,42	38,6 (37,0)	5	9,50	28,1 (28,1)
7	7,86	132	15	7,40	75,0	15	8,62	35,0	20	8,62	27,9
15	6,16	123	30	5,71	69,1	37	7,22	33,7	45	7,34	
30	4,03	114	59	3,60	65,6	57	6,18	33,5			
70	1,41		95	2,09		125	3,70				

TABEAU 21

BrK 0,5 *n* SO₄Fe 0,1 *m* I₂ 0,01 *n* SO₄H₂ *n* FK 0,4 *n*

a) IK 0,0125 <i>n</i>			b) IK 0,025 <i>n</i>			c) IK 0,05 <i>n</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴
2	8,44	285 (285)	5	7,60	206,8 (200,0)	5	8,56	106,4 (107,9)
5	6,93		10	5,99		15	6,70	
			18	4,15		25	5,31	
			28	2,70		40	3,80	
			43	1,47				96,8
d) IK 0,1 <i>n</i>			e) IK 0,2 <i>n</i>			f) IK 0,3 <i>n</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴
5	9,23	51,7 (51,7)	5	9,33	32,5 (33,5)	5	9,49	28,6 (28,7)
20	7,72		40	7,17		33	7,89	
40	6,16		80	5,30		83	5,69	

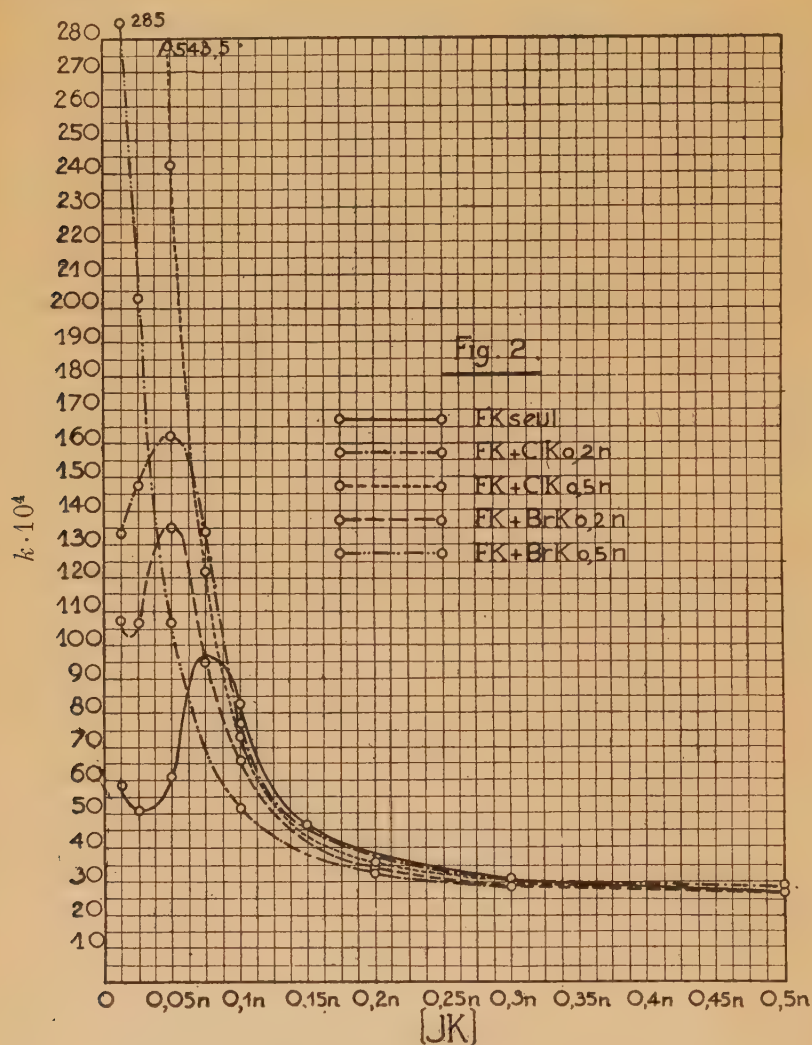
TABEAU 22

IK	CIK 0,2 <i>n</i>		CIK 0,5 <i>n</i>		BrK 0,2 <i>n</i>		BrK 0,5 <i>n</i>		sans chlorure ni bromure
	<i>k</i> ·10 ⁴		<i>k</i> ·10 ⁴		<i>k</i> ·10 ⁴		<i>k</i> ·10 ⁴		
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	
0,0125 <i>n</i>	133,2				107,5		285,0		58,8
0,025 <i>n</i>	147,5	146	543,5		107,0		203,4		50,9
0,05 <i>n</i>	161,8	162	242,4	242	135,0	135	107,2	105	61,1
0,075 <i>n</i>	133,8	124	121,7	121	95,2	99			96,5
0,1 <i>n</i>	77,3	81	73,0	75	65,7	66	51,7	52	82,7
0,2 <i>n</i>	37,8	37	35,5	36	34,0	32	33,0	33	
0,3 <i>n</i>							28,7	29	30,5
0,5 <i>n</i>	28,1	26	27,9	26	27,0	26			26,8

Le tableau 22 renferme les valeurs que prend le coefficient *k* au début de la réaction lorsqu'on opère avec des solutions contenant du chlorure (tableaux 18 et 19), ou du bromure (tableaux 20 et 21), ou ni l'un ni l'autre de ces sels (tableau 2). Nous verrons dans la suite comment les valeurs de *k*·10⁴ *calc.* ont été obtenues.

Ce tableau, ainsi que les courbes de la figure 2 montrent que le chlorure et le bromure de potassium ont, sur la marche de la réaction, une tout autre influence que le fluorure. Cette influence est à peu près nulle quand la concentration de l'iodure est élevée. Lorsque cette concentration décroît, le chlorure et le

bromure, surtout ce dernier, ont tout d'abord un effet retardateur, puis, au contraire, une action accélératrice, quand la concentration de l'iodure est suffisamment faible.



Dans les expériences avec des concentrations de chlorure ou de bromure 0,2 n, la courbe des variations de la vitesse, en fonction des ions I' conserve la même allure qu'en l'absence de ces deux sels ; le maximum est seulement relevé et rejeté vers la gauche. Mais lorsque la concentration du chlorure ou du bromure devient égale à 0,5 n, le maximum disparaît, ou tout au moins n'est plus atteint dans nos mesures, et la vitesse devient très grande pour les faibles concentrations d'iodure.

Il est à remarquer aussi quel'accroissement du coefficient k , pendant le cours de la réaction s'observe, dans les solutions contenant du bromure ou du chlorure 0,2 n , comme en l'absence de ces sels, pour des concentrations d'iode qui correspondent à l'intervalle compris entre le minimum et le maximum de la vitesse.

TABLEAU 23

NO ₃ K 0,5 n			SO ₄ Fe 0,1 m			I ₂ 0,01 n			SO ₄ H ₂ n			FK 0,4 n		
a) IK 0,025 n			b) IK 0,05 n			c) IK 0,075 n								
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$
5	9,27	48,0 (48,0)	4	9,29	61,7 (61,7)	5	8,88		5	8,88		5	8,88	
15	8,30	46,9	14	8,06	68,8	14	7,35	91,2 (91,7)	14	7,35		14	7,35	
30	7,06	44,7	32	6,06	87,0	26	5,64	95,8	26	5,64		26	5,64	
42	6,24		58	3,60	117	40	4,11	98,2	40	4,11		40	4,11	
			79	2,04		60	2,59	100,3	60	2,59		60	2,59	

d) IK 0,1 n			e) IK 0,2 n		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	$k \cdot 10^4$
5	9,02	74,1 (74,6)	5	9,39	32,3 (32,5)
17	7,35	71,5	43	7,08	30,5
31	5,84	69,1	81	5,42	
52	4,18				

Influence des ions NO₃' et SO₄''. — On pouvait se demander si d'autres anions inorganiques que ceux des halogènes ont une action sur la réaction. Notons tout d'abord que, des résultats obtenus dans l'étude de l'influence des ions H', on peut conclure que les ions SO₄' n'ont qu'une faible action retardatrice qui semble attribuable surtout au fait qu'ils diminuent le degré de dissociation du sulfate ferreux. D'autre part, nous donnons dans le tableau 23 les résultats de quelques mesures faites avec des solutions contenant de l'azotate de potassium.

Les valeurs du coefficient k trouvées dans ces expériences, au début de la réaction, sont réunies dans le tableau 24 avec celles qui ont été obtenues pour des solutions sans azotate (tableau 2). On voit, dans ce tableau, que l'azotate de potassium de concentration 0,5 n n'a qu'une faible influence sur la vitesse de la réaction.

TABLEAU 24

	IK 0,025 n	IK 0,05 n	IK 0,075 n	IK 0,1 n
Avec NO ₃ K.	48,0	61,7	91,5	74,4
Sans NO ₃ K.	50,9	61,1	96,5	82,7

Influence de la température. — Toutes les mesures dont il a été question jusqu'ici ont été effectuées à 30°. Pour déterminer l'influence de la température quelques mesures ont été faites aussi à 20° (Tableau 25).

TABLEAU 25

SO ₄ Fe 0,1 <i>m</i>			I ₂ 0,01 <i>n</i>			SO ₄ H ₂ <i>n</i>			FK 0,4 <i>n</i>			Temp. 20°		
a) IK 0,025 <i>n</i>			b) IK 0,05 <i>n</i>			c) IK 0,075 <i>n</i>								
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10
5	9,86	16,2 (16,3)	5	9,80	20,4 (20,2)	5	9,34	33,0 (34,0)	5	9,34	33,0 (34,0)	5	9,34	33,0 (34,0)
29	9,02	16,3	26	8,88	22,5	28	7,84	36,0	28	7,84	36,0	28	7,84	36,0
63	7,94	15,4	71	7,03		51	6,48	36,6	51	6,48	36,6	51	6,48	36,6
76	7,58					82	4,98	38,3	82	4,98	38,3	82	4,98	38,3
						128	3,32		128	3,32		128	3,32	
d) IK 0,1 <i>n</i>			e) IK 0,2 <i>n</i>											
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴
5	9,36	29,5 (29,4)	5	9,58	12,2 (12,9)	5	9,58	12,2 (12,9)	5	9,58	12,2 (12,9)	5	9,58	12,2 (12,9)
25	8,17	28,6	26	9,03	12,2	26	9,03	12,2	26	9,03	12,2	26	9,03	12,2
45	7,16	27,3	66	8,07	11,7	66	8,07	11,7	66	8,07	11,7	66	8,07	11,7
76	5,89	26,4	99	7,38	11,4	99	7,38	11,4	99	7,38	11,4	99	7,38	11,4
155	3,64		174	6,06		174	6,06		174	6,06		174	6,06	

Les valeurs des constantes de la vitesse au début de la réaction, réunies dans le tableau 26 montrent que pour l'intervalle de 20 à 30°, le coefficient thermique est à peu près indépendant de la concentration de l'iodure et très voisin de 3.

TABLEAU 26

IK	20°	30°	Rapports
0,025 <i>n</i>	16,3	50,9	3,1
0,05 <i>n</i>	20,3	61,1	3,0
0,075 <i>n</i>	33,5	96,5	2,9
0,1 <i>n</i>	29,4	82,7	2,8

EXPÉRIENCES AVEC DES SOLUTIONS NE CONTENANT PAS DE FLUORURE DE POTASSIUM

On pouvait se demander si les résultats que nous venons d'exposer et qui sont très inattendus en ce qui concerne l'influence de l'iodure de potassium, ne

tiennent pas à la présence du fluorure dans les solutions étudiées. Nous avons vu, en effet, que ce sel n'a pas seulement pour effet de fixer les ions Fe^{+++} , mais qu'il accélère l'oxydation des sels ferreux par l'iode. Pour élucider cette question, nous avons fait quelques mesures avec des solutions ne contenant pas de fluorure. Dans ces conditions, les vitesses mesurées pendant que la réaction inverse est négligeable ont seules pour nous de l'intérêt. Nous avons donc limité nos mesures à un intervalle de temps relativement court, au début de la réaction. Pendant ce temps, la concentration de l'iode ne subit qu'une faible variation et, par conséquent, les erreurs de titrages prennent une importance relativement très grande. Il en résulte que ces mesures sont moins précises que celles qui ont été faites avec des solutions contenant du fluorure de potassium. Elles le sont cependant suffisamment pour qu'on puisse en tirer des conclusions.

Après les titrages nécessaires pour déterminer la vitesse de la réaction, la solution a été, parfois, laissée dans le thermostat jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, ce dont on s'assurait par deux titrages séparés par un intervalle de temps suffisant. Au début, il a été constaté, dans ces expériences de longue durée, faites sans précautions spéciales, que la concentration de l'iode, après avoir passé par un minimum, allait en croissant, ce qui est dû naturellement à l'action de l'air. Nous avons donc dû opérer à l'abri de ce gaz. La solution était contenue dans un petit flacon laveur dans lequel l'air avait été chassé par un courant de gaz carbonique. On faisait aussi passer ce gaz pendant que le flacon était ouvert pour les titrages.

Les résultats des mesures relatives à l'influence de l'iodure de potassium sont consignés dans le tableau 27. On voit figure (1) que la courbe qui représente les variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iodure a , (pour autant que les quelques points que nous avons déterminés permettent de la tracer), la même allure générale que lorsque la solution contient du fluorure de potassium ; elle présente aussi un maximum et un minimum.

TABLEAU 27

 $\text{SO}_4\text{Fe } 0,2m \quad \text{I}_2 0,01n \quad \text{SO}_4\text{H}_2 0,6n \quad \text{SO}_4\text{K}_2 0,4n$

a) IK 0,0125 <i>n</i>			b) IK 0,05 <i>n</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴
2 minutes	9,51	90 (84)	3 minutes	9,61	33 (33)
5 minutes	8,94		6 minutes	9,39	
27 heures (équil.)	0,21		17 heures (équil.)	3,03	

c) IK 0,075 <i>n</i>			d) IK 0,2 <i>n</i>		
2 minutes	9,61	46 (44)	3 minutes	9,73	11 (12)
5 minutes	9,31		7 minutes	9,63	
21 heures (équil.)	4,58		20 heures (équil.)	8,80	

Pour déterminer l'influence de la concentration de l'iode, trois séries de mesures ont été faites avec des concentrations initiales d'iode égales 0,005, 0,01 et 0,02 *n*. Les résultats notés dans le tableau 28 montrent que, de même qu'en présence du fluorure, la réaction est approximativement du premier ordre relativement à l'iode, lorsque la concentration de l'iodure est égale à 0,1 *n*. Toutefois, le coefficient *k*, calculé par la formule des réactions monomoléculaires, croît sensiblement à mesure que la concentration de l'iode diminue. L'ordre de la réaction serait donc un peu inférieur à l'unité.

TABLEAU 28

SO₄Fe 0,4 *m* IK 0,1 *n* SO₄H₂ 0,6 *n* SO₄K₂ 0,2 *n*

a) I ₂ 0,02 <i>n</i>			b) I ₂ 0,01 <i>n</i>			c) I ₂ 0,005 <i>n</i>		
Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴	Temps	S ₂ O ₃ Na ₂	<i>k</i> ·10 ⁴
2 minutes	19,00	62 (60)	2 minutes	9,56	68 (67)	2 minutes	4,80	80 (77)
5 minutes	18,20		5 minutes	9,12		5 minutes	4,54	
19 h. (équil.)	11,10		40 h. (équil.)	4,73		19 h. (équil.)	1,93	

Les expériences relatives à l'influence du sulfate ferreux ont fourni les résultats rassemblés dans le tableau 29. Remarquons que la concentration totale des ions SO₄" dans la solution SO₄Fe 0,4 *m* (tableau 29a) était de 1,6 *n*, alors qu'elle était de 1,4 *n* pour les solutions SO₄Fe 0,3 *m* et 0,2 *m* (tableau 29b et c) et de 1,3 *n* seulement pour la solution SO₄Fe 0,1 *m* (tableau 29d).

TABLEAU 29

I₂ 0,01 *n* IK 0,1 *n* SO₄H₂ 0,6 *n*

a) $\text{SO}_4\text{Fe } 0,4 \text{ } m + \text{SO}_4\text{K}_2 \text{ } 0,2 \text{ } n$			b) $\text{SO}_4\text{Fe } 0,3 \text{ } m + \text{SO}_4\text{K}_2 \text{ } 0,2 \text{ } n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
2 minutes	9,56	68 (68)	0	9,56	41 (41)
5 minutes	9,12		5 minutes	9,12	
40 heures (équil.)	4,73		13 minutes éq.	8,35	
				5,85	

c) $\text{SO}_4\text{Fe } 0,2 \text{ } m + \text{SO}_4\text{K}_2 \text{ } 0,4 \text{ } n$			d) $\text{SO}_4\text{Fe } 0,1 \text{ } m + \text{SO}_4\text{K}_2 \text{ } 0,5 \text{ } n$		
3 minutes	9,60	28 (30)	3 minutes	9,72	14 (14)
8 minutes	9,29		7 minutes	9,59	
17 heures (équil.)	6,32		22 heures (équil.)	7,72	

On voit immédiatement qu'au début de la réaction, la vitesse est à peu près proportionnelle à la concentration du sel ferreux, comme en présence du fluorure.

Quelques expériences ont été faites avec des solutions contenant du chlorure ou du bromure de potassium. Les résultats consignés dans le tableau 30, comparés avec ceux du tableau 27*b*, nous montrent que, dans les conditions où nous avons opéré, les deux sels accélèrent fortement la réaction. Nos mesures ne nous permettent pas de dire si leur influence est retardatrice pour certaines concentrations de l'iodure, comme cela a été observé avec des solutions contenant du fluorure.

TABLEAU 30

$\text{SO}_4\text{Fe } 0,2\text{ } n$ $\text{I}_2 \text{ } 0,01\text{ } n$ $\text{IK } 0,05\text{ } n$ $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 0,6\text{ } n$ $\text{SO}_4\text{K}_2 \text{ } 0,4\text{ } n$

a) $\text{CIK } 0,2\text{ } n$			b) $\text{BrK } 0,2\text{ } n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
2 minutes	9,51	80 (73)	2 minutes	9,61	77 (80)
5 minutes	9,00		5 minutes	9,09	
23 heures (équil.)	3,10		22 heures (équil.)	3,40	

Il est à remarquer que malgré l'accélération de la réaction produite par le chlorure ou le bromure, l'état d'équilibre final n'est pas sensiblement modifié par les ions Cl' et ne l'est que très peu par les ions Br' , ce qui indique que ces ions accélèrent aussi la réaction inverse.

Enfin, nous avons fait, sur l'influence des ions H' , une série de mesures avec des solutions contenant des quantités variables d'acide sulfurique et de sulfate de potassium. La concentration totale des ions SO_4'' a varié seulement de $1,2n$ à $1,4n$; dans ces conditions, la concentration des ions H' est à peu près proportionnelle à celle de l'acide sulfurique.

TABLEAU 31

$\text{SO}_4\text{Fe } 0,2m$ $\text{I}_2 \text{ } 0,01n$ $\text{IK } 0,1n$

a) $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } n + \text{SO}_4\text{K}_2 \text{ } 0$			b) $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ } 0,6n + \text{SO}_4\text{K}_2 \text{ } 0,4n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
5	9,70	17 15,6	3	9,53	29,6 (30,3) 22,5
12	9,51		8	9,21	
23	9,14		17	8,79	
17 heures	8,73		18 heures	6,25	
19 heures	8,75				

TABLEAU 31 (suite)

c) $\text{SO}_4\text{H}_2\ 0,6n + \text{SO}_4\text{K}_2\ 0,2n$			d) $\text{SO}_4\text{H}_2\ 0,4n + \text{SO}_4\text{K}_2\ 0,5n$			e) $\text{SO}_4\text{H}_2\ 0,3n + \text{SO}_4\text{K}_2\ 0,5n$		
Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$	Temps	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$k \cdot 10^4$
0	9,75	29 (31) 20	0	9,48	44 (45) 35	0	8,83	48 (49,5) 33
7	9,30		6	8,92		4	8,45	
17	8,87		12	8,50		11	8,01	
éq.	6,80		éq.	4,70		éq.	4,00	

Les résultats consignés dans le tableau 31 nous montrent que l'acidité a une action retardatrice, comme en présence de fluorure de potassium. Toutefois, la vitesse ne varie plus ici en raison inverse de la concentration de l'acide. Quand cette concentration passe de $1,0\ n$ à $0,6\ n$, la vitesse est presque doublée, tandis qu'elle ne croît que dans le rapport de 30 à 49, lorsque la concentration varie de $0,6$ à $0,3\ n$.

Ces mesures mettent, d'autre part, en évidence un résultat inattendu. On voit, en effet, que les ions H^+ ont non seulement une influence sur la vitesse de la réaction, mais ont aussi pour effet de déplacer l'équilibre qui finit par s'établir dans la solution. Plus leur concentration est élevée et plus aussi est grande la concentration de l'iode quand l'équilibre est atteint. Les ions H^+ n'accélèrent donc pas également les deux réactions inverses et, par conséquent, n'agissent pas simplement comme un catalyseur.

III. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

L'oxydation des sels ferreux par l'iode est un phénomène complexe que nous ne pouvons expliquer que très imparfaitement. La cause de plusieurs des influences observées nous échappe complètement et les interprétations que nous proposerons pour quelques-uns des résultats obtenus sont très incertaines et ne doivent être considérées que comme provisoires.

Remarquons tout d'abord que les caractères particuliers que présente la cinétique de notre réaction, et notamment ceux qui concernent l'influence de l'iodure de potassium, ne peuvent être imputés à la présence de fluorure de potassium dans les solutions étudiées, puisque ces caractères se retrouvent quand on opère en l'absence de ce sel.

Des mesures de SCHÜKAREW et de SASAKI relatives à la vitesse de la réduction du chlorure ferrique par un iodure et de celles de BRÖNSTED et PEDERSEN concernant l'état d'équilibre auquel cette réaction conduit, nous avons cru pouvoir tirer la conclusion que la vitesse de l'oxydation d'un sel ferreux par l'iode doit être exprimée par une égalité de la forme :

$$-\frac{d[\text{Fe}^{++}]}{dt} = k \frac{k_1[\text{I}'] + k_2[\text{I}']^2 + k_3[\text{I}]^3}{[\text{I}]^2} \cdot [\text{Fe}^{++}][\text{I}_3].$$

Nos expériences faites avec le sulfate ferreux n'ont pas vérifié ces prévisions. La vitesse de la réaction est bien proportionnelle à la concentration du sel ferreux et à celle de l'iode, mais l'influence de la concentration de l'iodure n'est pas celle qui est exprimée par la formule précédente.

L'existence d'un maximum dans la courbe des variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iodure, indique que ce sel a deux influences opposées : une action accélératrice qui prédomine dans la partie ascendante de la courbe, entre le minimum et le maximum, et une influence retardatrice qui se manifeste quand le maximum est dépassé. L'existence du minimum révèle une seconde influence retardatrice de l'iodure qui est sensible quand la concentration de ce sel est très faible.

Après bien des tâtonnements, nous avons trouvé que les variations du coefficient de vitesse k , lorsque la solution contient du fluorure peuvent être exprimées par une relation de la forme :

$$(1) \quad \frac{m}{[\text{I}']} + \frac{n[\text{I}]^3}{p[\text{I}]^6 + r} + l = k \cdot 10^4$$

C'est ainsi que les résultats relatifs à une solution SO_4Fe 0,1 *m* et FK 0,4 *n* sont assez bien représentés par la formule :

$$(2) \quad \frac{0.4}{[\text{I}]} + \frac{6,6[\text{I}]^3}{100[\text{I}]^6 + 0,000025} + 25 = k \cdot 10^4.$$

On voit, en effet, dans le tableau 5 ainsi que dans la figure 1 que les valeurs de *k* obtenues par cette formule concordent à peu près avec celles qui ont été trouvées dans les mesures.

Les données expérimentales concernant les solutions ne contenant pas de fluorure sont trop peu nombreuses pour qu'on puisse dire si cette formule est aussi applicable dans ce cas.

La vitesse de la réaction étant à peu près proportionnelle à la concentration du sulfate ferreux, quelle que soit celle de l'iodure, les trois termes de la formule (1) varient à peu près dans le même rapport quand on fait croître la concentration du sel ferreux. C'est aussi ce qui a lieu quand la température change, puisque le coefficient thermique de la réaction est indépendant de la concentration de l'iodure.

Il en est autrement quand c'est la concentration du fluorure de potassium qui varie. La courbe des variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iodure est alors plus ou moins changée. Comme on le voit dans le tableau 8, ainsi que dans la figure 1, les résultats obtenus avec une concentration de fluorure 0,9 *n* sont assez bien représentés par la relation :

$$(3) \quad \frac{3}{[\text{I}]} + \frac{19[\text{I}]^3}{100[\text{I}]^6 + 0,0001} + 88 = k \cdot 10^4.$$

Une comparaison des formules (2) et (3) montre que le changement de concentration du fluorure ne fait pas varier les trois termes dans le même rapport.

L'existence, dans l'expression de la vitesse, de trois termes qui s'additionnent simplement, induit à penser que la réaction s'effectue simultanément selon trois processus distincts.

Occupons-nous tout d'abord du dernier terme de la formule générale *l*, qui représente la limite vers laquelle tend le coefficient $k \cdot 10^4$ lorsque la concentration de l'iodure croît de plus en plus.

Dans les trois séries d'expériences faites avec des concentrations de fluorure égales à 0,2, 0,4 et 0,9 *n* (tableau 8), les valeurs de cette limite sont égales respectivement à 13, 27 et 95 environ. D'autre part, d'après les résultats consignés dans le tableau 27, on peut estimer qu'en l'absence de fluorure, la valeur limite de $k \cdot 10^4$ (pour SO_4Fe 0,1 *m* et SO_4H_2 0,6 *n*), est voisine de 4. L'accroissement de la limite *l* dû à la présence de ce sel, serait donc, dans nos trois séries de mesures, représenté approximativement par les différences 9, 23 et 91. Ces nombres croissent plus rapidement que les concentrations correspondantes du fluorure. Ils ne sont ni assez nombreux, ni assez précis pour qu'il soit possible de déterminer la fonction que les lie à la concentration du fluorure ou plutôt à celle de l'acide fluorhydrique qui se forme dans nos solutions. Si cette fonction

ne renferme que des termes proportionnels à des puissances entières de la concentration de l'acide fluorhydrique, le nombre l serait donné par une relation de la forme :

$$(4) \quad l = 4 + a[\text{FH}] + b[\text{FH}]^2 + c[\text{FH}]^3.$$

Nous faisons entrer dans cette formule la concentration de l'acide fluorhydrique sans savoir si ce sont les molécules FH ou les ions F' qui sont actifs. Quoiqu'il en soit à ce sujet, il y a lieu de penser que l'effet accélérateur de ces molécules ou de ces ions tient à ce qu'ils forment avec les ions Fe'' des complexes actifs contenant un, deux ou trois atomes de fluor, et dont, par conséquent, les concentrations varient proportionnellement à celle de l'acide fluorhydrique, ou à son carré ou à son cube. Nous n'avons aucune preuve de la formation de ces complexes, mais elle paraît, au premier abord, vraisemblable, car on sait la tendance des molécules d'acide fluorhydrique à s'unir avec des ions métalliques.

Remarquons ici que le fluorure ferrique, en solution aqueuse, est extrêmement peu dissocié. Sa solution contient si peu d'ions Fe''' qu'elle ne donne pas de coloration avec le sulfocyanate de potassium et si peu d'ions F' qu'une addition de chlorure de calcium ne produit, après plusieurs heures, qu'une faible opalescence. C'est à cette faible dissociation du fluorure ferrique qu'on attribue ordinairement la grande affinité de l'acide fluorhydrique pour l'hydroxyde ferrique (1). Il n'est pas invraisemblable que l'influence de l'acide fluorhydrique dans la réaction entre l'iode et un sel ferreux soit en rapport aussi avec la grande stabilité du fluorure ferrique. On peut rappeler à ce sujet, que l'oxydation, par l'oxygène libre, d'un sel ferreux en solution est aussi fortement accélérée par le fluorure de potassium.

On sait que, dans la plupart des réactions de l'iode, les ions I' exercent une influence retardatrice qu'on explique, en général, en attribuant aux ions I_3' une activité plus faible que celle des molécules I_2 . Comme nous le verrons, il n'est pas probable que cette différence d'activité joue un rôle appréciable dans les variations du coefficient de la vitesse de réaction exprimées par le deuxième terme de la formule générale (1), mais elle peut expliquer l'effet retardateur des ions I' qui se manifeste quand leur concentration est très faible et qui est exprimé par le premier terme de la formule (1).

Admettons, en effet, que les molécules I_2 soient beaucoup plus actives que les ions I_3' à l'égard des ions Fe'' ou des complexes fluorés dont nous avons supposé l'existence. D'après la loi d'action de masse, la concentration des molécules I_2 est donnée par la relation :

$$[\text{I}_2] = K \frac{[\text{I}_3']}{[\text{I}']}.$$

La vitesse de la réaction entre l'iode et les complexes fluorés ou les ions Fe'' , serait donc exprimée par une égalité de la forme :

$$v_1 = k'[\text{I}_2] + k''[\text{I}_3'] = k' \cdot K \cdot \frac{[\text{I}_3']}{[\text{I}']} + k''[\text{I}_3'].$$

(1) *Gmelins Handbuch d. anorg. Chem.* VIII. Aufl., Eisen, p. 181-183

Lorsque la concentration de l'iodure n'est pas faible relativement à celle de l'iode, $[I_3']$ exprime à peu près la concentration de l'iode titrable. On s'explique donc l'existence, dans la formule (1), du terme constant l (équivalent à k'' de la formule précédente) et d'un terme de la forme $\frac{m}{[I]}$ où m représente le produit $k'K$.

Il convient de remarquer que ce sont ces considérations qui nous ont conduit à admettre que le premier terme de la formule (1) varie en raison inverse de $[I']$. En fait, les données expérimentales correspondant aux faibles concentrations de l'iodure, ne nous permettent pas de dire si ce terme est une expression fidèle de la réalité.

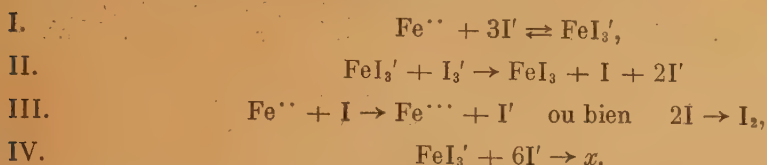
D'après ce qui précède, on devrait toutefois s'attendre à ce que le terme m croisse avec la concentration du fluorure dans le même rapport que la vitesse limite l . En réalité, si on compare les formules (2) et (3), on voit que, lorsque la concentration du fluorure passe de 0,4 à 0,9, m et l varient bien dans le même sens, mais que la variation relative de m est plus grande que celle de l .

C'est le deuxième terme des relations (1) (2) ou (3) qui est le plus inattendu et qui détermine l'allure très particulière des variations du coefficient k en fonction de la concentration de l'iodure. Si on fait croître $[I']$, ce terme va tout d'abord en croissant, puis en diminuant et détermine ainsi le passage de k par un maximum. Ce qui est surtout remarquable dans ce terme fractionnaire, ce sont les valeurs élevées que prennent les exposants de $[I']$, spécialement celui du dénominateur. On pourrait objecter que les formules (2) et (3) sont empiriques et que les faits expérimentaux seraient peut-être exprimés aussi bien par d'autres formules qui conduiraient à d'autres conclusions. Il y a quelque chose d'exact dans cette observation. Cependant, toutes les fonctions à peu près équivalentes au deuxième terme de la formule (2) et par lesquelles on pourrait le remplacer sans la rendre franchement inapplicable, contiennent aussi des puissances élevées de $[I']$, dont l'exposant au dénominateur atteint au moins 5. Ainsi, même si la formule (1) n'est pas une expression tout à fait exacte des faits, il est certain que les ions I' ont une action retardatrice qui, quand la concentration augmente, croît avec une rapidité dont on ne trouve peut-être pas d'autre exemple dans toute la cinétique chimique.

Pour expliquer l'influence des ions I' , exprimée par le second terme de la formule (1), il y a lieu de supposer qu'ils forment avec les ions Fe^{++} des ions complexes très actifs FeI_3' . S'il en est ainsi, il faut admettre, pour rendre compte des faits, qu'un certain nombre de ces complexes, avant de réagir avec l'iode, se décomposent spontanément, tandis que d'autres se transforment et perdent leur activité sous l'influence des ions I' . Nous ne voyons pas d'ailleurs comment ceux-ci exercent leur action, ni quels peuvent être les produits qui prennent naissance dans cette action. Quoiqu'il en soit, pour rendre compte de leur action retardatrice, proportionnelle à la sixième puissance de leur concentration, il faut admettre que l'intervention de six ions I' est nécessaire pour amener la destruction d'un complexe FeI_3' .

Le processus que nous venons d'esquisser est représenté, dans ses traits

essentiels, par les équations suivantes, où x représente le produit inconnu de l'action des ions I' sur les ions actifs FeI_3' .



Si la vitesse de la réaction II est faible relativement à celles de I et de IV, la concentration de l'ion complexe FeI_3' , dans l'état stationnaire qui ne tarde pas à s'établir, est exprimée par l'égalité :

$$k_1[Fe^{++}][I']^3 = k_1'[FeI_3'] + k_2[FeI_3'][I']^6,$$

ou bien

$$[FeI_3'] = \frac{k_1[Fe^{++}][I']^3}{k_1' + k_2[I']^6}.$$

La vitesse de la réaction s'effectuant selon ce processus, serait donc exprimée par la relation :

$$v_1 = k_2 \cdot \frac{k_1[I']^3}{k_1' + k_2[I']^6} \cdot [Fe^{++}][I_3'].$$

Cette égalité exprime bien l'influence, sur la vitesse de la réaction, des concentrations du sel ferreux et de l'iode, ainsi que celle des ions I' telle qu'elle est donnée par le second terme de la formule (1).

Le processus que nous venons d'envisager est d'ailleurs incomplet au moins en ce qui concerne la réaction s'effectuant en présence du fluorure. Le second terme de la formule générale (1) dépend en effet de la concentration de ce sel, comme nous l'avons déjà signalé. L'action du fluorure ne s'ajoute pas ici simplement à celle de l'iode: elle se combine avec elle. Il est d'ailleurs impossible de dire s'il a pour résultat d'accroître l'effet accélérateur des ions I' ou, au contraire, de diminuer leur influence retardatrice.

Nous avons vu que, pour les concentrations d'iode qui correspondent à l'intervalle entre le minimum et le maximum de la vitesse, l'ordre de la réaction relativement à l'iode est compris entre une demie et l'unité. Il faut en conclure, vraisemblablement, que, dans ces conditions, l'iode agit sur le sel ferreux, non seulement sous forme de molécules I_2 ou d'ions I_3' , mais aussi sous forme atomique ou d'ions I_2' .

Dans une solution d'iode et d'iodure en équilibre, la concentration des atomes I est, d'après la loi d'action de masse, inversement proportionnelle à $[I']^{\frac{1}{2}}$. Par conséquent, quand la concentration de l'iodure diminue, celle de l'iode moléculaire croît plus rapidement que celle de l'iode atomique. D'autre part, cette dernière devient très faible relativement à celle des ions I_3' quand la concentration de l'iodure est élevée. Il n'est donc pas inconcevable que l'iode atomique

n'intervienne de manière sensible dans la réaction qu'entre certaines limites de concentration de l'iodure. Toutefois on ne voit pas pourquoi cet intervalle correspond sensiblement à celui qui est compris entre le maximum et le minimum de la vitesse. Il semble qu'il n'y a pas là une coïncidence accidentelle, car le fait a été observé dans toutes nos séries de mesures.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, l'influence du chlorure ou du bromure de potassium sur la vitesse de la réaction, est très différente de celle du fluorure. La présence de chacun des deux premiers sels, surtout quand sa concentration est élevée, modifie profondément l'allure des variations de la vitesse en fonction de la concentration de l'iodure. Toutefois, ces variations peuvent être exprimées par des formules qui se rattachent étroitement à la relation générale (1). Les variations du coefficient k pour les solutions étudiées qui contenaient du chlorure ou du bromure de potassium (tableau 22) sont, en effet, assez bien exprimées par les formules :

$$\text{ClK } 0,2n \quad \frac{[I]^2}{10[I]^5 + [I]^2 + 0,00002} + \frac{0,25[I]}{10[I]^4 + [I]^3 + 0,00005} + 25 = k \cdot 10^4,$$

$$\text{ClK } 0,5n \quad \frac{0,6}{2[I]^3 + [I]^2} + 25 = k \cdot 10^4,$$

$$\text{BrK } 0,2n \quad \frac{0,85[I]^2}{10[I]^5 + [I]^2 + 0,00001} + 25 = k \cdot 10^4,$$

$$\text{BrK } 0,5n \quad \frac{0,40}{[I]^2 + 0,05[I]} + 25 = k \cdot 10^4.$$

On voit dans le tableau 22 que les nombres calculés par ces formules concordent assez bien avec les valeurs trouvées expérimentalement, sauf dans le cas où la concentration de l'iodure est très faible. Remarquons, à ce sujet que les formules précédentes ne contiennent pas le premier terme $\frac{m}{[I]}$ de l'égalité (1) qui exprime la décroissance de la vitesse avant que le minimum soit atteint. C'est que, dans les séries de mesures dont il s'agit ici, sauf dans celle où la concentration du bromure était 0,2 n , le minimum n'existe plus, ou n'a pas été atteint. Par conséquent, le numérateur du terme $\frac{m}{[I]}$ est nul ou ne peut être déterminé.

Une comparaison des formules précédentes avec la formule (2) permet de reconnaître immédiatement les changements, dans l'influence de l'iodure, dus à la présence du chlorure ou du bromure. Remarquons que ces sels ont pour effet de diminuer les exposants de $[I]$ au numérateur comme au dénominateur, ainsi que la valeur relative du terme constant r de la formule (1). Ce terme qui, selon les idées émises plus haut, correspond à la vitesse de destruction spontanée (c'est-à-dire indépendante des ions I'), des complexes chimiquement actifs, devient négligeable quand la concentration du chlorure de potassium ou celle du bromure est égale à 0,5 n , ce qui a pour conséquence la disparition du minimum dans la courbe des variations de la vitesse.

La présence du chlorure et du bromure a aussi pour effet d'accroître davan-

tage (ou de diminuer moins), l'action retardatrice des ions I' (exprimée par le terme $p[I']^6$ de la formule générale (1)) que leur action accélératrice représentée par le numérateur $n[I']^3$.

Ce sont là les deux faits essentiels qui déterminent les changements produits par les ions Cl' ou Br' dans la courbe des variations du coefficient k en fonction de la concentration des ions I' .

Remarquons que les données expérimentales ne nous renseignent que sur les variations relatives des coefficients n , p et r . Elles ne nous apprennent rien sur leurs variations absolues et nous devons, par conséquent, nous abstenir de toute hypothèse sur le mode d'action des ions Cl' et Br' . Tout ce que nous pouvons dire, c'est que leur influence n'est pas indépendante de celle des ions I' , mais se combine avec elle. Les mêmes remarques ont déjà été formulées à propos de l'influence du fluorure de potassium.

Passons enfin à l'influence des ions H' . Il faut noter tout d'abord que cette influence varie avec la composition de la solution et la nature du sel ferreux. Dans une solution de sulfate ferreux additionnée de fluorure de potassium, la vitesse de la réaction varie en raison inverse de la concentration des ions H' . Si la solution ne contient pas de fluorure, l'influence retardatrice de l'acidité est plus faible, mais encore très sensible. Enfin, des expériences encore inédites faites à Neuchâtel permettent de conclure que les ions H' ne retardent pas la réaction entre l'iode et le chlorure ferreux.

Dans les solutions de sulfate ferreux et d'iode, les ions H' ne retardent pas seulement la réaction ; ils produisent aussi un déplacement de l'état d'équilibre qui s'établit finalement ; ils modifient donc la valeur de l'expression :

$$\frac{[\text{sel ferreux}][I_2]^{\frac{1}{2}}}{[\text{sel ferrique}][\text{iodure}]} = K.$$

Ces faits montrent que les ions H' n'ont pas simplement une action anticatalytique et induisent à penser qu'ils modifient de manière très sensible les concentrations des ions Fe^{++} , Fe^{+++} ou I' . La concentration de l'acide sulfurique (au moins 0,1 n) étant suffisante pour supprimer presque complètement l'hydrolyse dans les solutions avec lesquelles nous avons opéré, il paraît nécessaire, pour expliquer les faits observés, d'admettre que les ions Fe^{++} , Fe^{+++} et peut-être I' sont engagés dans des complexes dont les concentrations varient avec celles des ions H' .

Dans les solutions contenant du fluorure de potassium, les conditions sont différentes. L'acide fluorhydrique qui se forme dans l'action de l'acide sulfurique sur ce sel est un acide plutôt faible et, par conséquent, en présence d'un notable excès d'acide sulfurique, il est très peu dissocié. D'autre part, l'acide fluorhydrique en solution aqueuse se trouve essentiellement à l'état de molécules FH ; une très petite quantité seulement se trouve à l'état de molécules F_2H_2 ou d'ions F_2H' . La concentration des ions F' (ainsi que celle des ions F_2H'), varie donc en raison inverse de celles des ions H' . Ce fait laisse supposer que ces ions F' (et peut-être aussi les ions F_2H'), jouent un rôle dans l'oxydation des

sels ferreux. S'il en est ainsi, il faut admettre, puisque la vitesse de la réaction est simplement proportionnelle à l'inverse de $[H^+]$, qu'un seul ion F' intervient dans le processus d'oxydation d'un atome de fer bivalent. Comme, d'autre part, l'ordre de la réaction relativement à l'acide fluorhydrique est supérieur à l'unité (formule 4), il faut qu'à côté des ions F' , les molécules FH accélèrent aussi le phénomène. Cette conclusion s'applique aussi bien au processus qui n'est pas influencé par les ions I' qu'à celui dont la vitesse est exprimée par le second terme de la formule (1). On sait, en effet, que ce processus est aussi accéléré par le fluorure, et nos expériences relatives à l'influence des ions H^+ ont été faites avec des solutions dans lesquelles la vitesse était voisine du maximum et dans lesquelles la réaction s'effectuait simultanément, avec des vitesses à peu près égales, selon les deux processus.

Nous avons admis que l'action accélératrice des ions I' est due à leur union avec les ions Fe^{++} . Supposer que les ions F' et les molécules FH exercent leur action d'une manière analogue en s'unissant aux ions Fe^{++} ou à des ions tels que FeI_3' , c'est donc admettre l'existence de molécules ou d'ions actifs d'une complexité insoupçonnée et qui peut faire paraître l'hypothèse peu vraisemblable. Mais les faits mis en évidence par nos expériences sont si inattendus, plus encore en ce qui concerne l'effet retardateur des ions I' qu'en ce qui a trait à leur influence accélératrice ou à celle de l'acide fluorhydrique, que les interprétations qu'on en peut donner doivent presque nécessairement présenter une certaine invraisemblance.

RESUME

La vitesse de la réaction entre l'iode et le sulfate ferreux a été étudiée dans l'obscurité. La plupart des mesures ont été faites avec des solutions contenant du fluorure de potassium qui a pour effet de supprimer la réaction inverse.

Les principaux résultats obtenus avec les solutions contenant du fluorure sont les suivants :

Quand on fait croître la concentration de l'iodure de potassium, la vitesse de la réaction diminue tout d'abord jusqu'à un minimum ; elle augmente ensuite, passe par un maximum après lequel elle diminue d'abord rapidement puis de plus en plus lentement pour tendre finalement vers une limite.

Cette influence de l'iodure peut être exprimée par une égalité de la forme :

$$\frac{m}{[I']} + \frac{n[I']^2}{p[I']^6 + r} + l = k.$$

Il faut en conclure que les ions I' exercent une action accélératrice et une double action retardatrice, l'une (correspondant au terme $\frac{m}{[I']}$), qui se manifeste spécialement quand la concentration de l'iodure est faible, l'autre exprimée par le terme $p[I']^6$, qui n'est sensible que lorsque la concentration de l'iodure est plus grande.

La vitesse de la réaction croît un peu plus rapidement que la concentration du sel ferreux. Elle est proportionnelle à la concentration de l'iode, sauf pour les concentrations de l'iodure comprises entre celles qui correspondent au minimum et au maximum. Dans cet intervalle, l'ordre de la réaction relativement à l'iode est compris entre 0,5 et 1.

La vitesse de la réaction varie en raison inverse de la concentration des ions H^+ .

Le fluorure de potassium a une influence accélératrice quelle que soit celle de l'iodure.

Le chlorure et le bromure de potassium accélèrent la réaction quand la concentration de l'iodure est faible ; ils la retardent quand cette concentration est plus grande ; quand elle est plus grande encore, leur influence devient négligeable.

Les ions SO_4^{--} et les ions NO_3^- n'ont qu'une faible influence retardatrice.

Quelle que soit la concentration de l'iodure, le coefficient thermique est voisin de 3, pour l'intervalle de 20 à 30°.

Avec les solutions ne contenant pas de fluorure, des résultats analogues ont été obtenus en ce qui concerne l'influence des concentrations du sulfate ferreux, de l'iode et de l'iodure. Dans ces solutions, les ions H^+ ont une action retardatrice moins grande qu'en présence du fluorure. Ces ions ont pour effet de déplacer l'équilibre qui finit par s'établir dans l'action de l'iode sur le sel ferreux.

Une tentative a été faite d'expliquer un certain nombre des faits observés.

Imprimerie des Presses Universitaires de France, Paris-Saint-Amand. — 15-10-1932.
